

VU Research Portal

Vibronic spectroscopy of NO₂ isotopologues

Volkers, E.

2007

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Volkers, E. (2007). *Vibronic spectroscopy of NO₂ isotopologues*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Vibronische spectroscopie van NO_2 isotopologen

Het NO_2 molecuul heeft 12 verschillende isotopologen. Een isotopoloog is een molecuul dat verschilt in de isotopensamenstelling. Dat $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ verreweg de meest voorkomende isotopoloog van NO_2 is, is een logisch gevolg van het natuurlijk voorkomen van de isotopen van N (^{14}N : 99,63 % en ^{15}N : 0,37 %) en O (^{16}O : 99,759 %, ^{17}O : 0,037 % en ^{18}O : 0,204 %). In dit proefschrift wordt vanuit spectroscopisch oogpunt naast $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ naar nog drie van de minder voorkomende isotopologen van NO_2 gekeken, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$ en $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. De isotopologen zijn elektronisch gelijk, doch door de verschillende massa's verschillen de vibrationele en rotationele eigenschappen. Voor alle isotopologen geldt dat de elektronische grondtoestand, X^2A_1 , is gekoppeld met de eerste elektronisch aangeslagen toestand, A^2B_2 . Dit gebeurt via de antisymmetrische strekvibratie, die een symmetrie heeft die deze koppeling mogelijk maakt. De koppeling van de elektronische toestanden via de vibrationele toestanden, levert vibronische toestanden op; vibrationele niveaus die niet meer toegeschreven kunnen worden aan één van beide elektronische toestanden. Deze koppeling zorgt in combinatie met een energetisch laaggelegen conische intersectie tussen beide toestanden voor een zeer sterke verstoring in de regelmaat van de spectra van het molecuul. Boven een energie van 16500 cm^{-1} worden de spectra zelfs als vibronisch chaotisch omschreven. Voor de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ isotopoloog is een groot deel van de spectroscopische informatie bekend.

Onderzoek aan andere isotopologen kan meer inzicht verschaffen over de aard van de koppeling, vooral de $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ isotopoloog is interessant, omdat hier de massasymmetrie in het molecuul verdwenen is. Informatie over de theoretische achtergrond staat beschreven in de eerste twee hoofdstukken van dit proefschrift. In hoofdstuk 1 wordt een uitgebreid literatuuroverzicht over NO_2 gegeven en hoofdstuk 2 geeft een theoretische beschrijving die van belang is om NO_2 spectra te interpreteren.

Als gevolg van de zeer kleine hoeveelheden waarin de isotopen van de elementen stikstof en zuurstof op aarde worden aangetroffen, zijn de kosten voor isotoopverrijkte stoffen zeer hoog. Om onderzoek aan de isotopologen van NO_2 mogelijk te maken is een nieuwe opstelling gebouwd. Een speciale piezo–elektrische klep zorgt voor een uitzonderlijk laag gasverbruik en de geoptimaliseerde detectie–geometrie levert samen met de tijdsgeschakelde fluorescentie detector een hoge detectie–efficiency. De combinatie van het lage gasverbruik en de hoge detectie–efficiency maken deze opstelling bijzonder geschikt voor het onderzoeken van kostbare gassen in het algemeen. Een uitgebreide beschrijving van de gehele opstelling is te vinden in hoofdstuk 3. In de opstelling worden de moleculen in vacuüm geëxpandeerd, met als gevolg dat een sterk gekoelde moleculaire bundel ontstaat. De moleculen worden geëxciteerd met licht van een door een Nd:YAG laser gepompte dye laser, waarna de fluorescentie gemeten wordt met een photomultiplier. Deze techniek is bekend als laser geïnduceerde fluorescentie (LIF).

Hoofdstuk 4 beschrijft de studie van $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ van in het energiegebied van $14300 - 18000 \text{ cm}^{-1}$, waar meer dan 250 vibrationele banden gevonden zijn. Het merendeel van de banden is rotationeel toegekend en band oorsprong, rotationele constanten en spinconstanten zijn bepaald. Van dit aantal starten 177 banden vanuit de vibrationele grondtoestand (“cold bands”). Voor circa 50 banden zijn naast de $K=0$ overgangen, ook de $K=1$ overgangen zichtbaar aanwezig en voor 20 banden is het mogelijk ook de $K=1$ overgangen daadwerkelijk toe te kennen en mee te nemen in de fit. Daardoor zijn de rotationele en spinconstanten van deze banden met een hogere nauwkeurigheid bepaald. Tot slot zijn er nog 40 banden die rotationeel verstoord

lijken te zijn, waardoor een rotationele toekenning geheel of gedeeltelijk onmogelijk is. Uit een statistische analyse ("Next Neighbour Distribution") blijkt dat in het gebied van $14825 - 17250 \text{ cm}^{-1}$ 68 % van de aanwezige vibrationele niveaus is gemeten. Als gevolg van de lagere overgangsintensiteit bij lagere excitatie-energieën is dit percentage tussen 14300 en 14825 cm^{-1} lager (namelijk 44 %). Aangezien voor vibrationele banden tussen 17250 en 18000 cm^{-1} onbekend is of excitatie vanuit de vibrationele grondtoestand plaatsvindt, is het voor dit bereik niet mogelijk verder conclusies te trekken. Uit de metingen en de analyse blijkt verder dat de statistische eigenschappen en de polyadestructuur van $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ gelijk zijn aan die van $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$. Als echter gekeken wordt naar de interne structuur van de polyades dan zijn de verschillen t.g.v. de $X^2A_1 - A^2B_2$ vibronische menging duidelijk waarneembaar. Een goed voorbeeld van de verschillen in de interne polyadestructuur is de vibrationele band voor $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ met een oorsprong rond 14851 cm^{-1} . Deze band, gelegen in polyade nummer 7, heeft een uitzonderlijke grote intensiteit t.o.v. alle andere banden in zijn directe omgeving. Bij $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ bestaat polyade 7 echter uit meerdere banden, waarvan de intensiteiten redelijk met elkaar in verhouding staan. De grote intensiteit van de band voor $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ biedt mogelijkheden voor het detecteren van de $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ isotopoloog in de atmosfeer.

De scope van het onderzoek wordt in hoofdstuk 5 verlegd naar een andere isotopoloog, namelijk $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, om inzicht te krijgen in de gevolgen van een symmetriereductie in het molecuul. Het is echter onmogelijk om zuiver $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ te verkrijgen, want door uitwisselingsreacties ontstaan kort na de synthese van $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ook $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ en $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$. De metingen resulteren in spectra waarin de banden van genoemde isotopologen te zien zijn. De banden zijn goed te onderscheiden met behulp van het verschil in rotationele progressies, hetgeen het verschil in traagheidsmoment reflecteert. Daarnaast zijn de massasymmetrische isotopologen ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ en $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$) makkelijk te onderscheiden van de massa-asymmetrische isotopoloog ($^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$) op basis van puur spectroscopische overwegingen (spin statistiek). Voor $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ en $^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$ zijn alleen overgangen zichtbaar die starten op de even rotationele N-niveaus, terwijl voor $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, door de reductie van symmetrie, overgangen die starten op zowel de even als oneven

rotationele N-niveaus zichtbaar zijn. Voor $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ zijn 80 niveaus gevonden, waarvan één niet eerder in de literatuur is beschreven. Voor $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ zijn 29 banden waargenomen waarvan 26 uit de vibrationele grondtoestand. De $^{18}\text{O}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ banden die gemeten zijn (61 in totaal) laten zien dat reductie van symmetrie ook de vibrationele niveaudichtheid met een factor 2 laat toenemen. De tien niveaus die worden toegeschreven aan de excitatie vanuit $(v_1, v_2, v_3) = (0, 1, 0)$ maken het ook mogelijk om voor het eerst een experimentele waarde te geven voor de ligging van dit niveau. Voor de bending vibratie is een waarde van $736,36\text{ cm}^{-1}$ gevonden.

In het laatste hoofdstuk, hoofdstuk 6, wordt het werk beschreven waarbij $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ wordt geëxciteerd tot vlak onder de dissociatielimiet, rond 400 nm. Excitatie naar de energetische regio van $22700 - 24050\text{ cm}^{-1}$ levert spectra op die zeer moeilijk toe te kennen zijn. De spectra geven echter wel een zeer goed beeld van de mogelijke excitatie-frequenties zoals die nodig zijn voor laser geïnduceerde gedispergeerde fluorescentie spectroscopie (LIDFS) als uitgangspunt. Bij deze vorm van spectroscopie wordt gekeken naar het verschil tussen excitatie en fluorescentie energie, zodat de energie van het niveau, waar het molecuul naar fluoresceert, bepaald kan worden. Met de genoemde overgangen kan via LIDFS spectroscopische informatie vergaard worden over de lagere vibrationele niveaus (onder de 13000 cm^{-1}) in de $X^2\text{A}_1$ toestand van $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$. Zoals uit de voorgaande hoofdstukken duidelijk is geworden is deze informatie met LIF veel moeilijker te verkrijgen.